



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 21/14, B01D 3/38, 1/28	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/22550 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Juni 1997 (26.06.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05772 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. December 1996 (20.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 47 758.8 20. December 1995 (20.12.95) DE 08/688,281 29. Juli 1996 (29.07.96) US (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WATZENBERGER, Otto [DE/DE]; Danziger Platz 18, D-67059 Ludwigshafen (DE). (74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Post- fach 86 06 49, D-81633 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, MX, NO, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PROCESS FOR SEPARATING MEDIUM BOILING SUBSTANCES FROM A MIXTURE OF LOW, MEDIUM AND HIGH BOILING SUBSTANCES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON MITTELSIEDERN AUS EINEM GEMISCH AUS LEICHT-, MITTEL- UND HOCHSIEDERN (57) Abstract A process is disclosed for separating a fraction which contains low and medium boiling substances from a mixture of low, medium and high boiling substances. The mixture is treated at the bottom of the distillation column with low boiling vapour, enriching the low boiling vapour with medium boiling substances which can then be extracted at the temperature level of the low boiling substance. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung einer Leicht- und Mittelsieder-enthaltenden Fraktion aus einem Gemisch aus Leicht-, Mittel- und Hochsieder, wobei das Gemisch in einer Kolonne im Sumpf mit Leichtsiederndampf behandelt wird, so daß sich der Mittelsieder im Leichtsiederndampf anreichert und auf dem Temperaturniveau des Leichtsieders gewonnen werden kann.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Abtrennung von Mittelsiedern aus einem Gemisch aus Leicht-, Mittel- und Hochsiedern

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Mittelsiedern aus einem Gemisch aus Leicht-, Mittel- und Hochsieder, das in eine Leicht- und Mittelsieder-enthaltende
10 Fraktion und eine Leicht- und Schwersieder-enthaltende Fraktion aufgetrennt wird.

In der chemischen Industrie steht man häufig vor dem Problem, daß aus einem flüssigen Mehrstoffgemisch, das aus einer Leicht-(L),
15 Mittel-(M) und Hochsiederfraktion(H) besteht, der Mittelsieder in reiner Form, oder nur noch mit Anteilen an Leichtsiedern versetzt, abgetrennt werden muß.

Um dies zu erreichen, kann man die bekannten Destillationsmethoden anwenden, beispielsweise diejenigen, die in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. B3, Seite 4-46 ff beschrieben sind. Den bekannten Destillationsmethoden ist gemeinsam, daß der Hochsieder über Sumpf in reiner Form oder gegebenenfalls mit Restanteilen an Mittelsieder abgezogen wird und daß die Abtren-
25 nung des Mittelsieders über Kopf der Kolonne unter Temperaturen erfolgt, die weitgehend durch die Konzentration des Hochsieders und dessen Siedetemperatur bestimmt werden. Weiter ist bei den bekannten Methoden keine gemeinsame Abtrennung eines Leicht- und Mittelsiedergemisches bei gleichzeitiger mittelsiederfreier Ab-
30 trennung eines Leicht- und Hochsiedergemisches möglich. In vielen Fällen wäre dies jedoch wünschenswert, insbesondere wenn Leicht- und Hochsieder einer gemeinsamen weiteren Nutzung (Verkauf, Verwertung, Entsorgung) unterzogen werden sollen.

35 In der oben erwähnten Publikation wird auf Seite 4-48 die Verwendung von Seitenkolonnen zum Abtrennen von Mittelsieder aus dem Leicht-, Mittel-, Hochsiedergemisch (L, M, H-Gemisch) beschrieben. Auch in diesem Fall erfolgt immer eine Trennung von Leicht- und Hochsieder. Gleiches gilt für die auf den Seiten 4-62 und
40 4-63 in der erwähnten Publikation beschriebenen direkt oder indirekt gekoppelten Kolonnen. In allen diesen Fällen muß letztlich der Mittelsieder destillativ vom Hochsieder abgetrennt werden, was immer Siedetemperaturen erfordert, die wenigstens gleich der des Mittelsieders und im Extremfall nahe bei der Siedetemperatur
45 des Hochsieders und damit sehr hoch sind. Dies gilt insbesondere dann, wenn eine vollständige Abtrennung des Mittelsieders vom Hochsieder zu bewerkstelligen ist. Es können so hohe Temperaturen

auftreten, daß es auch bei thermisch weniger labilen Stoffen zu einer Zersetzung oder chemischen Umwandlung (Polymerisation etc.) der beteiligten Stoffe kommen kann. Aus diesem Grund sind für derartige Trennungen oft aufwendige Destillationsverfahren, beispielsweise unter Vakuumbedingungen betriebene schonende Destillationsverfahren (Dünnschichtverdampfer, Molekularstrahldestillation etc.) erforderlich. Diese Destillationsverfahren besitzen den Nachteil, daß die Durchsatzmengen sehr gering sind. Dies führt zu hohen Investitions- und Produktkosten, was bedeuten kann, daß die an sich vorteilhafte destillative Abtrennung nicht wirtschaftlich durchführbar ist.

Weiter sind Sonderverfahren zur Auftrennung schwierig trennbarer Flüssigkeitsgemische bekannt. Sonderverfahren kommen nur dann in Frage, wenn sie kostengünstiger sind oder übliche andere Verfahren versagen. Häufig kommen sie bei thermisch nur begrenzt belastbaren Substanzen zur Anwendung, d.h. wenn der Siedepunkt oberhalb oder nahe der Zersetzungstemperatur liegt. Eine bekannte Methode zur Abtrennung schwer flüchtiger Komponenten aus Gemischen, die miteinander nicht mischbare Komponenten enthalten, stellt die Trägergasdestillation dar. Sie beruht darauf, daß in einem Gemisch nicht miteinander mischbarer Stoffe sich jeder Stoff so verhält, als wäre der andere nicht vorhanden, d.h. jeder Stoff besitzt bei einer bestimmten Temperatur einen Partialdruck, der unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung gleich dem Dampfdruck des betreffenden Stoffes ist. Somit ist der Druck über einem derartigen Gemisch gleich der Summe der Dampfdrücke der Einzelkomponenten. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das System Wasser/Brombenzol. Das Gemisch siedet bei 95°C, während die Reinstoffe bei 100°C (Wasser) und 156°C (Brombenzol) siedeten. Die Trägergasdestillation kommt insbesondere zur Auftrennung von miteinander nicht mischbaren Komponenten mit relativ hohem Siedepunkt (z.B. Glycerin), von Stoffen, die bereits vor Erreichen des Siedepunktes zerfallen oder polymerisieren (Fettsäuren) und von Stoffen, die sehr schwer handhabbar sind und bei denen ein direktes Aufheizen bis zum Sieden gefährlich sein kann (z. B. Terpentin).

Das bekannteste Beispiel für eine Trägergasdestillation ist die Wasserdampfdestillation, wobei Wasserdampf das Trägergas ist. Sie findet beispielsweise in großem Maße Anwendung in der erdölverarbeitenden Industrie, zur Entfernung leichter Kohlenwasserstoffe aus Absorberölen, in der Kohleindustrie zur Wasserdampfdestillation von Kohlenstoffschnitten aus der Steinkohlendestillation, zur Abtrennung von Terpentin aus Harzen der Kautschukindustrie und in der präparativen organischen Chemie. Die Wasserdampfdestillation ist eine spezielle Ausführung der Azeotrop- oder Ex-

traktivdestillation, wie sie in der oben genannten Publikation auf den Seiten 4-50 bis 4-52 beschrieben ist. Der verfahrenstechnische Effekt dieses Verfahrens beruht darauf, daß durch Zugabe eines Ersatzstoffes (eines Schleppmittels) der azeotrope Punkt
5 überwunden wird und damit die gewünschte Aufkonzentration über den azeotropen Punkt hinaus erreicht wird.

Alle diese Verfahren haben den Nachteil, daß in das zu destillierende System ein Zusatzstoff (Schleppmittel) eingebracht wird,
10 welches über einen zusätzlichen Verfahrensschritt wieder aus dem System abgetrennt werden muß.

Eine weitere bekannte Methode zur Entfernung höher siedender Stoffe aus einem Stoffgemisch stellt das Strippen dar. Das Strip-
15 pen hat den Nachteil, daß immer nur eine stark verdünnte Lösung des Schwersieders bzw. Mittelsieders in dem Strippmedium erhalten und dementsprechend eine aufwendige und kostenintensive Abtrennung erforderlich wird. Das Verfahren ist in der Regel nur dann wirtschaftlich, wenn eine Abtrennung der Produkte durch Phasen-
20 trennung gelingt, d.h. wenn das Stoffgemisch eine Mischungslücke aufweist.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und schonendes Verfahren zur Abtrennung eines Mittelsieders bzw. einer Fraktion aus Leicht- und Mittelsieder aus ei-
25 nem Gemisch, das Leicht-, Mittel- und Hochsieder enthält, zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst
30 wird, wenn man das erwähnte Gemisch in einer Kolonne im Sumpf mit Leichtsiederdampf behandelt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Abtrennung einer Leicht- und Mittelsieder- enthaltenden Fraktion
35 (L,M- Fraktion) und einer Leicht- und Hochsieder-enthaltenden Fraktion (L,H-Fraktion) aus einem Leicht-, Mittel- und Hochsieder- enthaltenden homogenen Gemisch (L,M,H-Gemisch), das dadurch gekennzeichnet ist, daß das L,M,H-Gemisch in einer Kolonne mit Leichtsiederdampf behandelt und in eine L,M-Fraktion und eine
40 L,H-Fraktion aufgetrennt wird. Der Mittelsieder reichert sich im Leichtsiederdampf an, so daß die L,M-Fraktion oberhalb der Einspeisestelle des Gemisches gewonnen werden kann und die L,H-Fraktion am Sumpf anfällt.

45 Die Zuleitung des aufzutrennenden Gemisches erfolgt im allgemeinen direkt auf den Kopf der Kolonne. Vorzugsweise erfolgt die Behandlung des Gemisches mit dem Leichtsiederdampf im Gegenstrom

und insbesondere durch Einleiten von Leichtsiederdampf in den Sumpf der Kolonne oder durch Zuführen von flüssigem Leichtsieder und Aufkochen im Sumpf. Als Leichtsieder, welcher der Kolonne zugeführt wird, verwendet man üblicherweise den gleichen, als den, 5 der sich im Gemisch befindet.

Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, die Behandlung mit Leichtsiederdampf in einer Strippkolonne vorzunehmen. Diese kann eine übliche Bodenkolonne, z.B. eine Glocken- oder Siebbodenkolonne oder mit einer üblichen Packung versehen sein, z.B. Raschig-Ringen, Pall-Ringen, Sattelnkörpern etc., und sie weist vorzugsweise eine theoretische Bodenzahl im Bereich von 5 bis 100 auf. Je nach Trennproblem kann die Bodenzahl auch mehr als 100 betragen.

15 Durch das Einleiten von Leichtsiederdampf in den Sumpf der Kolonne reichert sich der Mittelsieder im Leichtsiederdampf an. Die Gewinnung der L,M-Fraktion erfolgt zweckmäßigerweise in Höhe des Zulaufbodens oder oberhalb davon. Vorzugsweise wird die L,M-Fraktion 20 über Kopf der Kolonne abgezogen.

Die L,M-Fraktion enthält den Leichtsieder im allgemeinen in großem bis sehr großem Überschuß. Es ist daher besonders vorteilhaft, die L,M-Fraktion zur Anreicherung an Mittelsieder einer 25 Aufkonzentrierung zuzuführen. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man die L,M-Fraktion in eine separate mehrstufige Kolonne führt, die als Verstärkerkolonne dient, in welcher eine Abtrennung von Leichtsieder vorgenommen wird, so daß eine an Mittelsieder reichere L,M-Fraktion oder sogar reiner Mittelsieder 30 erhalten wird.

Besonders bevorzugt ist es, die Verstärkerkolonne als separate Destillationskolonne vorzusehen oder sie direkt auf die Kolonne, in welcher die Behandlung mit Leichtsiederdampf erfolgt, aufzusetzen und den Leichtsieder über Kopf abzudestillieren. Die angereicherte L, M-Fraktion bzw. der Mittelsieder kann über eine Seitenstromentnahme des Kolonnenrücklaufs ausgeschleust werden. Besonders bevorzugt ist dabei die Anwendung einer im wesentlichen vertikal eingesetzten Trennwand. Die Zuführung des aufzutrennenden Gemisches erfolgt dabei etwa in der Mitte der Stripp-Verstärkerkolonne. Auf der Höhe dieser Zuführung ist über eine Höhe von im allgemeinen 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, theoretischen Böden eine Trennwand in der Kolonne derart angebracht, daß die Kolonne vertikal in zwei separate Abschnitte getrennt wird, wobei 40 sich die Zuspeisung etwa in der Mitte der Trennwand befindet. Auf diese Weise kann auf der der Einspeisestelle gegenüberliegenden Seite die an Mittelsieder angereicherte Fraktion im Bereich der

Trennwand entnommen werden. Durch die Trennwand wird die Entnahmestelle von der Zuspeisestelle getrennt. Auf beiden Seiten der Trennwand liegen gleiche Konzentrationen an Mittelsieder vor, wobei sich aber nur auf der Seite der Einspeisestelle Hochsieder in dem Gemisch befindet. Die an Mittelsieder angereicherte Fraktion wird vorzugsweise in etwa auf Höhe der Zuspeisung oder gegebenenfalls etwas darunter entnommen.

Alternativ zur Ausführungsform mit Trennwand kann auch eine Seitenkolonne derart an die Stripp-Verstärkerkolonne angesetzt werden, daß die Seitenkolonne jeweils ein oder mehrere Trennstufen oberhalb und unterhalb von der Einspeisestelle gas- und flüssigkeitsseitig mit der Stripp-Verstärkerkolonne verbunden ist und die Entnahme der Mittelsieder reicheren Fraktion über die Seitenkolonne erfolgt. Die Seitenkolonne ist so gestaltet, daß ein Übertritt von Hochsieder in die Entnahmestelle der Seitenkolonne vermieden wird. Geeignete Maßnahmen hierzu sind dem Fachmann bekannt.

Gegebenenfalls wird über dem Zulaufboden oder im Brüdenabzug noch ein Tröpfchenabscheider (Demister oder eine andere übliche Vorrichtung) derart installiert, daß ein Mitreißen des Hochsieders durch Tröpfchen verhindert wird.

Die durch die erwähnte Verstärkerkolonne an Mittelsieder angereicherte L,M-Fraktion kann gegebenenfalls in einer weiteren Kolonne mit Verstärker- und Abtriebsteil aufkonzentriert oder aufgetrennt werden.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die Brüden der Stripp- bzw. der Strippdestillationskolonne, gegebenenfalls nach Kompression in bekannter Weise, wieder als Leichtsieder oder Leichtsiederdampf in den Sumpf der Behandlungskolonne zu leiten. Da im erfindungsgemäßen Verfahren eine Direktbeheizung mit Leichtsieder- bzw. Leichtsiederdampf erfolgt und die Brüdenkompression nur den Differenzdruck über die Kolonne überwinden muß, läßt sich der Energieverbrauch und gleichzeitig der Kühlaufwand drastisch absenken.

Die Behandlungskolonne und/oder Verstärker bzw. Destillationskolonne können bei Normaldruck, Unterdruck oder Überdruck und kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Die Bedingungen richten sich dabei natürlich nach den zu trennenden Gemischen und können vom Fachmann in üblicher Weise ermittelt werden.

Entscheidend ist die Temperatur des Leichtsiederdampfes, sie muß

so hoch sein, daß die L,M-Fraktion abdestilliert und die L,H-Fraktion im Sumpf der Kolonne anfällt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es einfach
5 durchführbar ist und auf den Zusatz von Fremdstoff verzichtet werden kann. Die Konzentration an Mittelsieder ist über den gesamten Prozeßbereich gering. Die Verweilzeit im Prozeß, d.h. in den Kolonnen, ist relativ kurz. Aufgrund der einfachen Prozeßgestaltung sind nur geringe Investitionen erforderlich. Zudem ist
10 das Verfahren nahezu beliebig scale-upfähig.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine äußerst schonende Abtrennung einer L,M-Fraktion bzw. des Mittelsieders aus einem Gemisch, das Leicht-, Mittel- und Schwertsieder enthält, auf dem
15 Temperaturniveau der Siedetemperatur des Leichtsieders. Das Verfahren ist deshalb besonders vorteilhaft, wenn es erforderlich ist, einen thermisch empfindlichen Mittelsieder, der beispielsweise zur Zersetzung oder zur Polymerisation neigt, möglichst schonend aus einem L,M,H-Gemisch abzutrennen. Besonders vorteil-
20 haft ist das Verfahren, wenn der im Rohgemisch enthaltene Hochsieder in reiner oder hoch angereicherter Form hoch-viskos ist, als Feststoff ausfällt oder in höherer Konzentration dazu neigt, eine chemische Reaktion, beispielsweise eine Polymerisation, einzugehen. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet nämlich,
25 daß der Hochsieder, in dem Leichtsieder gelöst, abgezogen werden kann. Dadurch müssen nur Lösungen gehandhabt werden, d.h. Viskositätsprobleme, Feststoffprobleme etc. werden vermieden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet zur Gewinn-
30 nung von thermisch empfindlichen Produkten. Beispiele hierfür sind:

- Gewinnung einer wäßrigen Hydroxylaminlösung aus einer wäßrigen Lösung eines Hydroxylaminsalzes,
- 35 - Gewinnung von polymerisierbaren Verbindungen, beispielsweise die Rückgewinnung von Styrol aus Gemischen, die bei der Styrolproduktion anfallen,
- Gewinnung von chlorierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Rückgewinnung von Dichlorethan aus Gemischen, die bei der
40 Dichlorethanproduktion anfallen,
- Rückgewinnung von Carbonsäuren und Aldehyden aus den Abstreifsäuren der Cyclohexanoxidation mit Luft oder der Adipinsäureproduktion,
- Abtrennung von organischen Säuren und Aldehyden, wie Essig-
45 säure, Acrylsäure, Methacrolein oder Methacrylsäure aus Produktionsabwässern, die gegebenenfalls noch Hochsieder, organische Verbindungen, Salze (Katalysatoren) etc. enthalten und

- Abtrennung von Aminen aus Ammoniak und Hochsieder enthaltenen Gemischen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird weiter anhand des in der Figur 1 gezeigten Schemas erläutert:

Die Figur 1 zeigt eine Kolonne zur Auftrennung eines L,M,H-Gemisches, die eine Strippkolonne 1 umfaßt, auf die eine Verstärkerkolonne 2 aufgesetzt ist. Das aufzutrennende Gemisch wird direkt auf den Kopf der Strippkolonne 1 geführt. Im Gegenstrom dazu wird Leichtsiederdampf L in den Sumpf der Strippkolonne 1 geleitet. Am Sumpf der Kolonne wird eine L,H-Fraktion abgezogen, während am Kopf der Kolonne eine im wesentlichen hochsiederfreie L,M-Fraktion anfällt. Diese wird in der Verstärkerkolonne aufkonzentriert, d.h. an Mittelsieder angereichert. Die angereicherte L,M-Fraktion wird etwas oberhalb der Einspeisestelle des aufzutrennenden Gemisches abgezogen. Am Kopf der Verstärkerkolonne fällt Leichtsieder an, der gegebenenfalls kondensiert und einer weiteren Verwertung zugeführt werden kann. Alternativ dazu kann der Leichtsieder direkt oder nach Kompression wieder in den Sumpf der Strippkolonne 1 geleitet werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu begrenzen.

25

Beispiel 1

Gewinnung einer wäßrigen Hydroxylamin(HA)-Lösung aus einer Hydroxylamin(HA)-Ammoniumsulfat(AS)-Lösung mit einer Strippkolonne

30

Eine wäßrige Lösung, enthaltend 218 g HA/l und 680 g AS/l, wurde mit 300 ml/h auf die oberste Stufe einer Strippkolonne gegeben. Die Strippkolonne aus Glas, 2 m hoch, 35 mm Durchmesser, war über eine Höhe von 1,8 m mit 3-mm-Raschigringen aus Glas gefüllt. Dem Sumpf der Kolonne wurden 1000 ml/h destilliertes Wasser zugeführt. Die Kolonne stand unter einem Druck von 40 kPa. Die Sumpftemperatur betrug 84°C. Über Kopf der Kolonne wurden 1000 ml/h wäßrige, salzfreie HA-Lösung mit 39,0 g HA/h abdestilliert, entsprechend 59,6 % des gesamten HA im Feed. Aus dem Sumpf der Kolonne wurden 300 ml/h Ammoniumsulfatlösung mit einem Gehalt an HA von 86,0 g HA/l abgezogen. Das entspricht 39,4 % des gesamten HA im Feed.

Die Konzentration an HA in der Kolonne betrug maximal 100 g/l.

45 Die Flüssigkeitsmenge in der Kolonne betrug je nach Belastung 20-225 ml. Die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kolonne betrug damit nur 1,5-10 min. Die Zersetzungsrates ist bei dieser geringen

Konzentration und innerhalb der kurzen Zeit gering.

Weitere Versuche sind in nachstehender Tabelle aufgelistet.

5 Tabelle 1

Abtrennung einer wäßrigen HA-Lösung aus einer wäßrigen HA-/AS-Lösung

10	Feed ml/h	HA-Gehalt g/l	H ₂ O/Dampf	Druck kPa	Kopf-temperatur °C	HA über Kopf g/l (%)		HA im Sumpf g/l (%)	
15	318	222	1156*	50,0	81,0	40,5	66,9	48,6	21,2
	170	222	1060*	70,0	90,5	22,8	65,6	45,2	17,2
	370	219	1475 \wedge	100,4	100,9	32,4	62,2	75,6	47,8
	179	105,5	1530 \wedge	100,8	100,6	9,0	70,5	29,0	27,6
	245	220,0	1530 \wedge	100,8	100,6	28,0	73,3	54,0	42,2
20	150	4	990 \wedge	100,8	100,0	0,4	68,1	0,8	15,7
	150	5,6	990 \wedge	100,8	99,9	0,6	73,0	0,4	5,6
	119	204	1063 \wedge	101,5	100,4	15,4	67,6	40,5	19,7

* Der Sumpf der Kolonne wurde über einen Thermostaten beheizt.

25 \wedge Das Wasser wurde zur gleichzeitigen Sumpfbeheizung als überhitzter Dampf zugeführt.

Beispiel 2

30 Abtrennung einer wäßrigen HA-Lösung aus einer wäßrigen HA-/Na₂SO₄-Lösung mit einer Strippkolonne

35 Die wäßrige Lösung aus Beispiel 3, enthaltend 11 Gew.% HA und 23,6 Gew.% Na₂SO₄, wurde mit 978 g/h auf die oberste Stufe einer Strippkolonne gegeben. Die Strippkolonne aus Email, 2 m hoch, 50 mm Durchmesser, war mit 5-mm-Raschigringen aus Glas gefüllt. Die Kolonne stand unter Normaldruck. In den Sumpf der Kolonne wurde Dampf mit 2,5 bar absolut geleitet. Das Dampf/Feed-Verhältnis betrug 2,9:1. Aus dem Sumpf der Kolonne wurden 985 g/h Natriumsulfatlösung mit einem Gehalt an HA von 1,7 g HA/L abgezogen. Das

40 entspricht 1% des gesamten HA im Feed. Über Kopf der Kolonne wurden 3593 g/h wäßrige, salzfreie HA-Lösung mit 36,8 g HA/l abdestilliert, entsprechend 99,2 % des gesamten HA im Feed.

45 Weitere Versuche sind in nachstehender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 2:

Abtrennung einer wäßrigen HA-Lösung aus einer wäßrigen HA-/Natriumsulfatlösung

5	Feed g/h	HA-Gehalt g/l	Dampf /Feed kg/kg	Druck kPa	Kopf-temperatur °C	HA über Kopf g/l (%)	HA im Sumpf g/l (%)
	945	135	2,6	200	125,4	34,0 84,0	7,8 17
10	970	136	2,7	101	106,3	35,5 96,2	3,3 2,5
	980	80	2,8	101	107,0	2,1 95,5	0,45 5,7

15

Beispiel 3

Gewinnung einer wäßrigen HA-Lösung aus einer wäßrigen HA-/Natriumsulfatlösung mit einer Stripp-Destrillationskolonne

20

Eine wäßrige Lösung, enthaltend 221 g HA/l und 540 g AS/l, wurde mit 202 ml/h auf den 11. Boden einer Glockenbodenkolonne aus Glas, 35 mm Durchmesser, 1,6 m Gesamthöhe, 21 Böden (unterster Boden = Boden 1), gegeben. Dem Sumpf der Kolonne wurden 1300 ml/h

25

Wasserdampf (ca. 125°C) zugeführt. Der Druck in der Kolonne betrug 99 kPa. Am Kopf der Kolonne wurden bei einer Kopftemperatur von 99,8°C und einem Rücklaufverhältnis von 1:3 (Rücklauf: Zulauf) 180 ml/h weitgehend HA-freies Wasser (0,6 g HA/l) abgezogen. Die wäßrige HA-Lösung (Produktlösung) wurde mit 1180 ml/h und einer

30

Konzentration von 44 g/l über einen Seitenstrom von Boden 12 abgezogen. Am Sumpf der Kolonne wurden 400 ml/h Salzlösung abgezogen.

Beispiel 4

35

Gewinnung einer wäßrigen HA-Lösung aus einer wäßrigen HA-/Natriumsulfatlösung mit einer Strippdestillationskolonne unter Aufkonzentrierung über einen Seitenabzug

40

Eine wäßrige HA-Lösung gemäß Beispiel 3, enthaltend 11 Gew.% HA und 23,6 Gew.% Na₂SO₄, wurde auf den 11. theoretischen Boden einer Glockenbodenkolonne aus Glas, 50 mm Durchmesser (Bodenanzahl entsprechend 30 theoretischen Böden) gegeben. Dem Sumpf der Kolonne wurde Wasserdampf, 2,5 bar absolut, Temperatur ca. 125°C, zuge-

45

führt. Der Druck in der Kolonne betrug 101 kPa. Am Kopf der Kolonne wurde weitgehend HA-freies Wasser (0,05 g, HA/l) abgezogen. Die wäßrige, salzfreie HA-Lösung (Produktlösung) wurde mit einer

10

Konzentration von 8,3 Gew.% über einen Seitenstrom von Boden 12 flüssig entnommen. Am Sumpf der Kolonne wurde die Salzlösung mit einem Restgehalt an HA von 0,2 Gew.% abgezogen.

5 Beispiel 5

Aufkonzentration einer salzfreien wäßrigen Hydroxylaminlösung durch Destillation

- 10 In einer Glasglockenbodenkolonne, 50 mm Durchmesser, 30 Glockenböden, wurden kontinuierlich auf den 8. Boden 1600 g/h einer 8,3 gew.%igen wäßrigen, salzfreien, stabilisierten Hydroxylaminlösung eingespeist. Auf den obersten Boden, Boden Nr. 30, wurde zusätzlich eine geringe Menge an Stabilisator, gelöst in Hydroxylamin-
- 15 Lösung, in die Kolonne dosiert. Das Rücklaufverhältnis wurde auf 0,5 eingestellt. Über Kopf der Kolonne wurde Wasser abdestilliert. Das Destillat enthielt noch eine Restmenge an Hydroxylamin von 0,07 Gew.%. Aus dem Sumpf der Kolonne wurden ca. 240 ml/h einer 50 gew.%igen Hydroxylaminlösung über eine Pumpe ausgetragen.

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung einer Leicht- und Mittelsieder-ent-
haltenden Fraktion (L,M-Fraktion) aus einem homogenen Gemisch
5 aus Leicht-, Mittel- und Hochsieder (L,M,H-Gemisch), dadurch
gekennzeichnet, daß das L,M,H-Gemisch in einer Kolonne im
Sumpf mit Leichtsiederdampf behandelt und in eine L,M-Frak-
tion und eine L,H-Fraktion aufgetrennt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
L,M,H-Gemisch durch Einleiten von Leichtsiederdampf in den
Sumpf der Kolonne behandelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
15 die Behandlung im Gegenstrom erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß als Kolonne eine Strippkolonne verwendet
wird.
- 20 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß die L,M-Fraktion in Höhe des Zulaufbodens
oder oberhalb davon, insbesondere über Kopf der Kolonne, ab-
gezogen wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, daß die L,M-Fraktion in eine Verstärkerko-
lonne geleitet wird, in welcher eine Abtrennung des Leichts-
ieders vorgenommen wird, so daß eine an Mittelsieder reichere
30 L,M-Fraktion erhalten wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die
Verstärkerkolonne auf die Behandlungskolonne aufgesetzt,
Leichtsieder über Kopf abdestilliert und die an Mittelsieder
35 angereicherte L,M-Fraktion über eine Seitenstromentnahme aus-
geschleust wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die
Behandlungskolonne mit dem Sumpf einer Seitenkolonne und die
40 Verstärkerkolonne mit dem Kopf der Seitenkolonne verbunden
ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die
Stripp-/Verstärkerkolonne in Höhe der Einspeisestelle des
45 L,M,H-Gemisches mit einer im wesentlichen vertikalen Trenn-
wand ausgestattet ist.

12

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die L,M-Fraktion in einer weiteren Kolonne mit Verstärker- und Abtriebsteil aufgetrennt oder an Mittelsieder aufkonzentriert wird.

5

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Kolonne oder Verstärkerkolonne abgezogene Leichtsieder, gegebenenfalls nach Kompression, zumindest teilweise wieder in den Sumpf der Kolonne geleitet wird.

10

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Gewinnung von thermisch empfindlichen Mittelsiederprodukten.

15

20

25

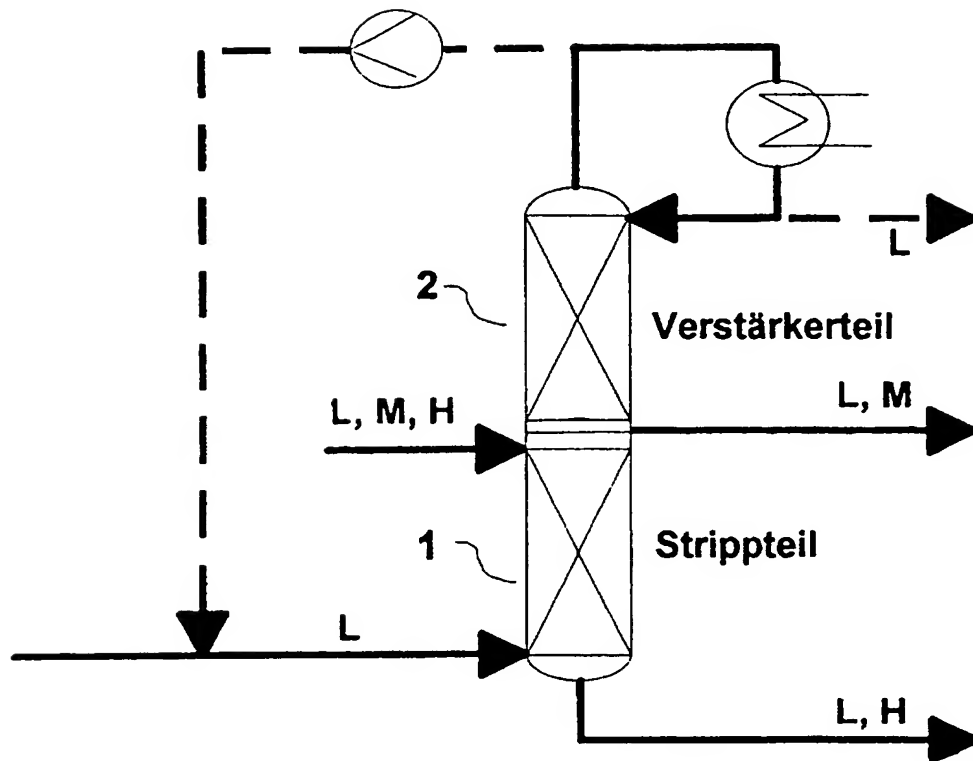
30

35

40

45

Figur 1:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 96/05772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B21/14 B01D3/38 B01D1/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 27 30 561 A (USS ENG & CONSULT) 19 January 1978 see page 15, paragraph 2 - page 18, paragraph 1; figures 1,2 ---	1-5
X	DE 43 24 410 C (ENVIRO CONSULT INGENIEURGESELL) 4 August 1994 see column 3, line 32 - line 66; figure 2 ---	1-5
A	---	6-10
A	US 5 385 646 A (HOLIDAY ALLAN D) 31 January 1995 see the whole document ---	1-12
A	EP 0 339 700 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 2 November 1989 ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 1997

Date of mailing of the international search report

26.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No
PC1/EP 96/05772

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	R. PERRY: "PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK" 1985 , MC GRAW-HILL , NEW YORK (US) XP002030269 see page 13-5 - page 13-10; figures 13-7G ---	
A	W. GERHARTZ : "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band B3" 1988 , VCH-VERLAG , WEINHEIM (DE) XP002030270 cited in the application see page 4-46 - page 4-50 ---	
A	US 5 472 679 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 5 December 1995 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05772

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2730561 A	19-01-78	US 4111759 A AU 517916 B AU 2653277 A BR 7704417 A CA 1092052 A GB 1586251 A JP 53028074 A SE 429646 B SE 7707833 A	05-09-78 03-09-81 04-01-79 18-07-78 23-12-80 18-03-81 15-03-78 19-09-83 09-01-78
DE 4324410 C	04-08-94	NONE	
US 5385646 A	31-01-95	WO 9611732 A CA 2127824 A US 5498317 A AU 1127495 A	25-04-96 04-03-95 12-03-96 06-05-96
EP 0339700 A	02-11-89	DE 3814255 A JP 1317504 A US 4929311 A	09-11-89 22-12-89 29-05-90
US 5472679 A	05-12-95	US 5266290 A EP 0603382 A JP 6510517 T WO 9401362 A	30-11-93 29-06-94 24-11-94 20-01-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05772

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B21/14 B01D3/38 B01D1/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01B B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 27 30 561 A (USS ENG & CONSULT) 19.Januar 1978 siehe Seite 15, Absatz 2 - Seite 18, Absatz 1; Abbildungen 1,2 ---	1-5
X	DE 43 24 410 C (ENVIRO CONSULT INGENIEURGESELL) 4.August 1994 siehe Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 66; Abbildung 2 ---	1-5
A	---	6-10
A	US 5 385 646 A (HOLIDAY ALLAN D) 31.Januar 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-12
A	EP 0 339 700 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 2.November 1989 ---	

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* 'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26.05.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	R. PERRY: "PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK" 1985 , MC GRAW-HILL , NEW YORK (US) XP002030269 siehe Seite 13-5 - Seite 13-10; Abbildungen 13-7G ---	
A	W. GERHARTZ : "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band B3" 1988 , VCH-VERLAG , WEINHEIM (DE) XP002030270 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4-46 - Seite 4-50 ---	
A	US 5 472 679 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 5.Dezember 1995 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05772

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2730561 A	19-01-78	US 4111759 A	05-09-78
		AU 517916 B	03-09-81
		AU 2653277 A	04-01-79
		BR 7704417 A	18-07-78
		CA 1092052 A	23-12-80
		GB 1586251 A	18-03-81
		JP 53028074 A	15-03-78
		SE 429646 B	19-09-83
		SE 7707833 A	09-01-78
DE 4324410 C	04-08-94	KEINE	
US 5385646 A	31-01-95	WO 9611732 A	25-04-96
		CA 2127824 A	04-03-95
		US 5498317 A	12-03-96
		AU 1127495 A	06-05-96
EP 0339700 A	02-11-89	DE 3814255 A	09-11-89
		JP 1317504 A	22-12-89
		US 4929311 A	29-05-90
US 5472679 A	05-12-95	US 5266290 A	30-11-93
		EP 0603382 A	29-06-94
		JP 6510517 T	24-11-94
		WO 9401362 A	20-01-94